

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-190802

(43)Date of publication of application : 08.07.2003

(51)Int.Cl.

B01J 29/70
B01D 53/34
B01D 53/72
B01D 53/86
B01J 29/18
B01J 29/22
F01N 3/08
F01N 3/10
F01N 3/18
F01N 3/24

(21)Application number : 2001-390789

(71)Applicant : BABCOCK HITACHI KK

(22)Date of filing : 25.12.2001

(72)Inventor : TOMINAGA SHIGERU

MURAKAMI KAZUMI

ITO TAKESHI

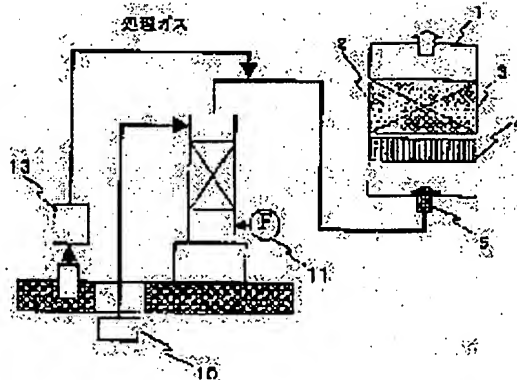
KOBAYASHI KAZUKI

(54) HYDROCARBON GAS ADSORPTION AND CLEANING CATALYST, AND
ADSORPTION AND CLEANING EQUIPMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make the amount of HC (hydrocarbons) released small or zero by cleaning adsorbed HC when an adsorbent is regenerated by heating.

SOLUTION: A hydrocarbon gas adsorption and cleaning catalyst is provided which is based on Ce carried on H type β -zeolite or H type mordenite having an Si to 2Al weight ratio of 200-500 in such a way that the weight ratio and atomic ratio of Ce to Al contained structurally in the β -zeolite or mordenite ranges from 40 to 120 and from 20 to 60, respectively.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-190802

(P2003-190802A)

(43) 公開日 平成15年7月8日 (2003.7.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 0 1 J 29/70		B 0 1 J 29/70	A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/34	Z A B	29/18	A 4 D 0 0 2
53/72		29/22	A 4 D 0 4 8
53/86		F 0 1 N 3/08	A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 29/18		3/10	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-390789(P2001-390789)

(22) 出願日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(71) 出願人 000005441

バブコック日立株式会社

東京都港区浜松町二丁目4番1号

(72) 発明者 富永 成

広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立
株式会社呉研究所内

(72) 発明者 村上 和美

広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立
株式会社呉研究所内

(74) 代理人 100098017

弁理士 吉岡 宏嗣

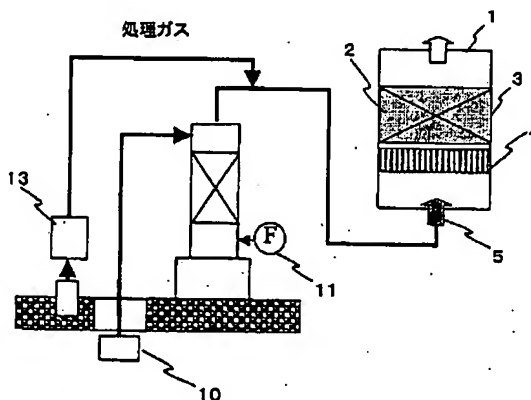
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素ガス吸着浄化触媒及び吸着浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 吸着剤の加熱再生時に、吸着したHCを浄化させることで脱離量を低減またはゼロにする。

【解決手段】 Si/2Alの重量比が200～500であるH型ベータゼオライトまたはH型モルデナイトにおいて、前記ゼオライトまたは前記H型モルデナイトに構造的に含まれるAlに対してCeの重量比が40～120、原子比で20～60になるように、Ceを担持したものを主成分とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Si/2Alの重量比が200～500であるH型ベータゼオライトまたはH型モルデナイトにおいて、前記ゼオライトまたは前記H型モルデナイトに構造的に含まれるAlに対してCeの重量比が40～120、原子比で20～60になるように、Ceを担持したものを主成分とする炭化水素ガス吸着浄化処理剤。

【請求項 2】 前記ゼオライトにCe、Pd又はPtを担持させたことを特徴とする請求項1に記載の炭化水素ガス吸着浄化処理剤。

【請求項 3】 前記ゼオライトをハニカムに担持した後、又は所定の粒状に成形した後に、Ce含有溶液を用いてCeを前記ゼオライトに含浸担持して製造される請求項1に記載の炭化水素ガス吸着浄化処理剤。

【請求項 4】 前記ゼオライト100重量部に対してアルミナゾル、又はジルコニアゾルの無機バイндаを3～20重量部添加して形状保持させることを特徴とする請求項1に記載の炭化水素ガス吸着浄化処理剤。

【請求項 5】 請求項1～4記載のHC吸着浄化剤を充填した吸着浄化部と加熱源からなるHC吸着浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化水素吸着浄化剤及び炭化水素吸着浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】環境に対して、地球規模で大気汚染を防止する動きがある。揮発性有機化合物(以下、VOCと記載)を含む炭化水素(以下、HCと記載)ガスは、光化学オキシダントが発生する原因になるばかりでなく、悪臭の原因になったり、地下水や土壌の汚染、または室内環境の汚染の原因となる。このHCは、環境汚染物質として、直接、間接的に健康に影響を与えることから社会問題とされている。

【0003】従来、VOCを処理する方法は、燃焼法、触媒燃焼法、生物処理方法、吸着方法などが知られている。比較的低濃度のVOCを処理する場合は、コンパクトかつランニングコストが低い吸着法が選定されることが多い。

【0004】この吸着法は、吸着塔に充填させた吸着剤に処理ガス例えばHCガスを流通し、処理ガスに含まれるHCを吸着させ、飽和濃度に達したら吸着剤を交換するものである。用いられる吸着剤としては活性炭又はゼオライトが一般的である。

【0005】活性炭は比較的安価なので、HCが飽和状態まで吸着した後は、そのまま廃棄処理されることが多い。但し、処理ガスのHC濃度が高いと交換頻度が高くなり費用がかかる。さらに、HCを吸着した活性炭を産業廃棄物として処理する必要があるため、その処理費用も必要となる。よって、一般には、活性炭の吸着剤は加

熱によって再生され、何度も利用できるようにしている。

【0006】活性炭を加熱する場合、吸着するガスによっては活性炭が有する触媒作用で、酸化や重合反応が生じHCの脱離が困難になる。さらに、活性炭は可燃性なので、酸化熱で着火する恐れがある。

【0007】このような欠点を補うものとして、不燃性であるゼオライトを用いた吸着剤が、加熱再生式に適用されるようになってきた。ゼオライトを用いた吸着濃縮システムは、ゼオライトを担持させたハニカムロータを回転させ、そこに処理ガスを通気し、HCを吸着担持させながら濃縮して、HCの濃縮ゾーンに加熱ガスを通過させ、吸着しているHCを脱離させて再生する。加熱によって脱離するHCは大気汚染の原因となるので、HCをそのまま大気に放出することはできない。したがって、ガス燃焼装置や触媒燃焼装置などで処理したり、吸着剤の吸着性能を上げて吸着量を多くし脱離を抑制させる必要がある。この場合は、ガス燃焼装置や触媒燃焼装置を別途に用意すれば、装置が大型するという問題があった。

【0008】また、吸着性能を上げる方法として、特開2001-149787が提案されている。これは、H型ゼオライトのHの部分にPd、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ce、Nd、P、B、Zrなどに、Al量に対して1%以下でイオン交換することによって、酸点の強度を上げて吸着剤の吸着量や脱離抑制を向上させるものである。

【0009】しかし、この方法ではHCの吸着量や脱離抑制を向上させることはできるが、HCが飽和濃度に達した場合は、吸着剤を交換するか、加熱して再生させる必要がある。したがって、吸着性能を向上させるより、別の方法でHCの脱離を抑制する方法が必要となる。

【0010】ここで、加熱で再生することができ、かつ加熱処理時にHCを脱離させずに浄化する吸着剤があれば、吸着浄化装置はコンパクトで簡便なものになる。HCを吸着して、加熱で浄化する吸着浄化剤が検討されている。

【0011】吸着浄化剤は、ゼオライト吸着剤にHC酸化触媒を担持させたものである。吸着浄化剤は、加熱再生時に、吸着しているHCガスが脱離する前又は脱離時に、HCを酸化して浄化する。したがって、汚染物質であるHCを浄化することができ、吸着剤を再生できる。

【0012】このような、吸着浄化剤は、特に自動車用の低温始動時の排ガス浄化方法として検討されている。例えば、自動車の始動時に排出されるHCを低温で吸着し、これが高温になった時に、吸着していたHCが脱離する前に吸着剤に担持させた酸化触媒によりHCを浄化(酸化)する。

【0013】このように、吸着しているHCを酸化触媒で浄化するためには、吸着剤からHCが脱離する温度よ

りも、担持している酸化触媒の着火温度の方が低いことが条件となる。なぜなら、HCの脱離する温度が酸化触媒の着火温度よりも低いと、脱離したHCが浄化されずに、そのまま脱着して大気に放出される。したがって、用いられる酸化触媒としては、HCの低温酸化活性に優れているPdやPtなどの貴金属触媒が利用されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ゼオライト吸着剤にPdやPtを担持させて、この吸着剤を加熱することで、吸着しているHCの脱離量を低減させるためには、後述するように多量のPdやPtの量を担持させる必要がある。しかも、HCの脱離を完全になくすることは困難であった。また、PdやPtは他の元素より高価なため、吸着浄化剤としてはコスト高になり、工業的に応用できるものではなかった。

【0015】本発明は、吸着剤の加熱再生時に、吸着したHCを浄化させることで脱離量を低減またはゼロにすることを課題とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定のゼオライトにCeを添加した場合、CeがHC吸着能を維持しながら、加熱時にHC浄化作用を示すことを見出してなされたものである。

【0017】すなわち、Si/2Alの重量比が200～500であるH型ベータゼオライトまたはH型モルデナイトにおいて、前記ゼオライトまたは前記H型モルデナイトに構造的に含まれるAlに対してCeの重量比が40～120、原子比で20～60になるように、Ceを担持させることを特徴とする。

【0018】このようにすることによって、HCが吸着した吸着剤を加熱したとき、CeのHC浄化作用が働いて、吸着剤に吸着したHCを浄化するので、HCの脱離量をゼロまたはそれに近い量まで低減できる。

【0019】また、前記ゼオライトにCe、Pd又はPtを担持させる。このようにすることで、H型ベータゼオライトまたはH型モルデナイトに担持させるPdやPtの担持量を、Ceを含まない場合に比べて低減できる。

【0020】また、前記ゼオライトをハニカムに担持した後、又は所定の粒状に成形した後に、Ce含有溶液を用いてCeを該ゼオライトに含浸担持する。このようにすることで、ゼオライトにCeを同時に混合・粉碎してハニカムに担持させた場合に比べて、HCの吸着量を増加することができる。

【0021】また、前記ゼオライト100重量部に対してアルミナゾル、又はジルコニアゾルの無機バインダを3～20重量部添加して形状保持させる。このようにすることで、吸着浄化剤をハニカムに担持させたり、球状や顆粒の形状を保持することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を説明する。まず、400/cpsi(セル数:400/in²)のハニカム担体を使用し、これに吸着剤であるSi/2Al重量比240のH型βゼオライト(東ソー製HSZ980HOA)を担持させて、17角×21mmLのハニカムサイズにする。

【0023】なお、担持方法は、H-βゼオライトの粉末、アルミナゾル200を固形分重量比100:10の割合で混合して、これに水分を添加しH型βゼオライト基準でスラリー中の固形分濃度が30wt%相当になるように混ぜ合わせ、アルミナ製ボールミルで粉碎を行った。粘性を高めるため、必要に応じて有機バインダを添加し、ウォッシュコート用スラリーとして用いた。ハニカム担体に対し、最終担持量180g/L(対ハニカム容積)となるようにウォッシュコートをを行い、乾燥した後、600℃で1時間の焼成処理を行った。

【0024】図2は、吸着装置の模式図と吸着及び加熱再生時の脱離特性を示している。図に示す吸着装置は、17mm角×21mmLのサイズにしたH型モルデナイトをハニカム担体に担持させた吸着剤2と、吸着剤2を格納した石英反応管21と、石英反応管21の周囲に備えられた電気炉22と、石英反応管21に投入する処理ガスの流量を調整する流量計23と、石英反応管21から排出されるHC濃度を計測するHC分析計24とを備えている。

【0025】このように構成される吸着装置において、600ppmプロピレン含有ガスを流量計23で3L/minの割合に調整し(SV30000h⁻¹)、この処理ガスを石英反応管21に投入して吸着剤2に吸着させる。そして、電気炉22を用いて、30℃/minの昇温速度で吸着剤2を加熱する。石英反応管21から排出されるガスのHC濃度をHC分析計24で計測する。そして、時間の経過における吸着及び脱離特性を調べた。

【0026】図3は、プロピレンの吸着及び脱離特性を示している。横軸は時間であり、縦軸は吸着剤通過後のプロピレンの濃度である。図に示すように、低温部で吸着して、高温加熱時に、低温部で吸着したプロピレンが高温部で脱離していることがわかる。一般的に、吸着剤はこのような挙動を示す。すなわち、吸着したものを加熱して再生しようとする、高温部で必ず吸着剤からHCが脱離する。

【0027】図4は、Pdを図2に示す吸着剤2に担持させた場合と、PdとCeを吸着剤2に担持させた場合のプロピレンの吸着及び脱離特性を示す。横軸はPdの担持量であり、縦軸は吸着量に対する脱離量の比率すなわち脱離率である。図に示すように、吸着剤2に対するPdの比率を増加させていくと脱離率は小さくなるが、Pdをモルデナイト100部に対して3部添加した場合でも完全に脱離をなくすることはできないことがわか

る。

【0028】また、図4にはSi/2Al比が約240のH型モルデナイト(東ソー製HSZ-690)にCeを予め10部担持させた後に、Pdを吸着剤2に含浸担持した吸着浄化剤のプロピレン脱離率も示している。図に示すように、Ceをハニカム担体に添加しない場合はPdを3部添加してもプロピレンの脱離は認められたが、Ceを10部ハニカム担体に添加した場合は、Pdを1.5部しか添加しない場合でも、完全に再生時の脱離をなくすることができた。すなわち、同じ脱離率(脱離量/吸着量)にするには、Pdを約1/3以下に低減できることになる。したがって、従来はPt、Pdなどを多量に添加して脱離量を抑制する機能を得ていたが、貴金属に比べて安価(約1/1000)なCeを適当量添加するとPt、Pdの量を低減できることが分かった。

【0029】図5は、H型モルデナイトにCeを添加した場合のCe添加量と脱離率の関係を示している。横軸はゼオライト100重量部に対するCe添加量であり、縦軸は脱離率(脱離量/吸着量)である。

【0030】図5に示すように、Ce添加量が5部程度から脱離率が急激に減少しており、Ceを40部添加した場合には、Pdを添加しなくても加熱再生時の脱離をなくすることがわかる。つまり、Si/2Alの重量比が高いH型モルデナイトやH-βゼオライトにCeを添加するとPtやPdを添加しなくても、加熱再生時に吸着したHCを脱離することなく浄化でき、脱離量をゼロ又はそれに近い量まで低減できる。

【0031】図6は、元素の種類と浄化量の間を関係している。図に示すように、H型モルデナイト(Si/2Al比240)に対して、La、Ba、Zr、Si、Al含有溶液を元素にして各々10部添加した場合の浄化量(吸着量-脱離量)を、Ceの浄化量を基準にした時の相対比で示している。図に示すように、Ceの浄化量がLa、Ba、Zr、Si、Alの浄化量より多いことが認められる。このことから、貴金属成分以外で吸着能を維持しながら高い浄化機能を有する添加元素としては、Ceが適当であることがわかる。なお、加熱再生時において、吸着浄化剤の耐熱性も重要となる。Ceを添加した吸着浄化剤は800℃の数十時間の熱処理した後も吸着浄化性能の低下は少ない。この点からも吸着浄化剤として適当であることがわかる。

【0032】図7は、代表的なゼオライトに対してCeを10部添加した場合の吸着量と脱着量を示している。横軸が代表的なゼオライトであり、縦軸が吸着及び脱着量である。なお、処理ガスにはプロピレン含有ガスを用いた。図に示すように、Y型ゼオライト、ZSM-5ゼオライト、フェリライトなどについてはCeを添加したとしても浄化効果はほとんど認められない。Si/2Al比が200~500のモルデナイト、またはH型-βゼオライトのみでCeの添加効果が認められた。した

がって、すべてのゼオライト種類において、Ce添加の効果が認められるわけではない。

【0033】また、H型モルデナイトにおけるSi/2Al比が高いほど、Ceの添加効果が大いことがわかる。さらに、Si/2Al比が480のH型βゼオライトの場合には、Ceを10部添加しただけで脱離量をゼロにすることができ、H型モルデナイトよりも効果は大いことがわかる。

【0034】すなわち、H型モルデナイト及びβゼオライトのいずれもSi/2Al比が大いほど、言い換えれば、ゼオライトを構成しているAl量が少ないほど、少ないCe量で浄化効果が得られる。したがって、HCを浄化する効果はCe/Al比で表すことができ、少なくともCe/Al重量比を40以上にすれば、脱離量低減に効果がある。なお、Ce/Al重量比を高くすれば、脱離量は低減できるが、吸着剤に占めるCeの比率が高くなりすぎて、吸着性能が低下するので、Ce/Al比は120が限界である。

【0035】図8は、処理ガスとしてトルエン含有ガスを用いた場合の、代表的なゼオライトの吸着量と脱着量を示している。図に示すように、図7に示したプロピレン含有ガスを用いた場合とほぼ同様の結果であったことがわかる。

【0036】図9は、ゼオライトを成形した後に、Ceを含浸担持した場合と、ゼオライトとCeを同時に担持させた場合の吸着量及び脱着量を示している。図に示すように、ゼオライトとCeを同時に、混合・粉碎して成形したとき又はハニカムに担持させたときに比べて、ゼオライトを成形した後又はハニカムに担持させた後に、乾燥させて焼成し、Ce含有溶液でCeを含浸担持させる方が吸着量を20%前後高めることがわかる。

【0037】また、吸着浄化剤をハニカムに担持したり、球状や顆粒に成形し、その形状を保持するためには、無機バインダ例えばアルミナゾル又はジルコニアゾル又はシリカゾルをゼオライトに対して一定量含有させる必要がある。この場合において、アルミナゾル又はジルコニアゾル又はシリカゾルを3~20重量部添加すれば、吸着剤の性能にほとんど悪影響を与えない。

【0038】図1は、本発明を適用した吸着浄化装置の模式図を示している。図に示すように、吸着浄化装置1は、H型ベータゼオライトにCeを40部添加した吸着浄化剤2を充填した吸着浄化塔3と、吸着浄化剤1を加熱する加熱部4と、処理ガスを投入する投入口5とを備えている。

【0039】このように構成される吸着浄化装置1は、投入口5から投入された揮発性有機化合物(VOC)を含む処理ガスは、吸着浄化剤2に通気し、飽和濃度に達するまで吸着浄化剤2に吸着する。飽和濃度に達した後、処理ガスを通流させるのを一旦停止して、加熱部4で昇温速度を調整しながら吸着浄化剤2を加熱する。す

ると、吸着している処理ガスの揮発性有機化合物（VOC）は脱離する前に、Ceの浄化作用によって浄化される。したがって、揮発性有機化合物を含む処理ガスを排出することなく吸着浄化剤2を再生できる。また、処理ガスを別途に燃焼処理する燃焼装置を用意する必要がないため、コンパクトな吸着浄化装置1となる。

【0040】この吸着浄化装置1で揮発性有機化合物で汚染された地下水を浄化する方法について説明する。汚染された位置に抽出井戸10を設け、抽出井戸10を真空引きすることにより、土壤中の揮発性有機化合物ガス

を吸引して抽出する。抽出された汚染物質はガスとなり、大気に放出される前に、ファン11で吸着浄化装置の投入口4に投入されて、吸着及び浄化処理される。

【0041】次に、汚染された土壌を浄化する方法について説明する。汚染された土壌を加熱装置で汚染物質の沸点より30℃～100℃高い温度で間接加熱することにより、汚染物質は土壌から熱脱着される。この汚染物質を少量のキャリアガスとともに抽出ガスユニット13

で吸着浄化装置1に投入し、吸着及び浄化する。

【0042】また、自走式の土質改良機が存在するが、本発明による吸着浄化装置1は、コンパクトであることから車載でき、土壌から放出された揮発性有機化合物を効率よく除去できる。

【0043】本発明に係る吸着浄化装置1は、土壌や地下水汚染の揮発性有機化合物の除去だけでなく、一般の簡易脱臭処理装置としても有効であり、有害ガスを飽和状態まで吸着した吸着剤を廃棄処理せずに再生利用することが可能であり、また、加熱再生時に、揮発性有機化合物を別途に処理する燃焼装置を必要としないため、コンパクトな装置となる。当然ながら、吸着浄化剤2を交換しないため、ランニングコストを低減できる。

【0044】連続的に処理する場合でも、加熱再生時に吸着ガスを脱着させずに浄化処理できる。図1に示した吸着浄化塔3と加熱部4を一組にした吸着槽を直列に複数基設置して、順番に加熱再生するようにすれば、揮発性有機化合物などの汚染物質を連続して処理することが可能となる。

【0045】従来から概念的に、このような方法は成り立つが、自動車用触媒以外に工業的に採用しようとするコスト的に成り立たない方法、装置であった。今回の発明で従来に比べて安価（工業的に成り立つ）な吸着浄化剤を提供できる。

【0046】

【実施例】以下、本発明に係る吸着浄化剤を実施例、比較例に基づき詳細に説明する。

【0047】

【実施例1】本発明によるHC吸着浄化剤は、400/cpsi（セル数：400/in²）のハニカム担体を使用し、これに吸着剤であるSi/2Al比480のH型βゼオライト（東ソー製HSZ980HOA）を担持

させて得た。

【0048】担持方法として、H-βゼオライトの粉末、アルミナゾル200を固形分重量比100:10の割合で混合して、これに水分を添加しH型βゼオライト基準でスラリー中の固形分濃度が30wt%相当になるように混ぜ合わせ、アルミナ製ボールミルで粉碎を行った。粘性を高めるため、必要に応じて有機バインダを添加し、ウォッシュコート用スラリーとして用いた。ハニカム担体に対し、最終担持量180g/L（対ハニカム容積）となるようにウォッシュコートを行い、乾燥後、600℃×1時間の焼成処理を行った。その後、この吸着剤サンプルを硝酸Ce水溶液に含浸させて、Ceとして20g/L（モルデナイト比11部、対Al重量比53）となるように担持させて600℃×1時間で焼成した。

【0049】そして、吸着剤サンプルを17角×2.1mmLサイズにして、600ppmプロピレン含有ガスを3L/minの割合で流通させ（SV30000h⁻¹）、30℃/minの昇温速度でサンプルを加熱しながら、吸着及び脱離特性を調べた。

【実施例2】ゼオライト種類をH-βゼオライトの代わりにH型-モルデナイトにしたことと、Ceを80g/L（44部、Ce/Al重量比=105）担持させたこと以外は、実施例1と同じ方法で吸着浄化剤を調製して、同じ評価試験を実施した。

【0050】

【実施例3】ゼオライト種類をH-βゼオライトの代わりにH型-モルデナイトにしたことと、Ceを40g/L（22部、Ce/Al重量比=53）担持した後に、硝酸Pd溶液に含浸することで、Pdを2g/L（1.1部）担持させたこと以外は実施例1と同じ方法で吸着浄化剤を調製して、同じ評価試験を実施した。

【0051】

【実施例4】ゼオライト種類をH-βゼオライトの代わりにH型-モルデナイトにしたことと、Ceを40g/L（22部、Ce/Al重量比=53）担持した後に、ジニトロジアミンPt溶液に含浸することで、Ptを3g/L（1.7部）担持させたこと以外は実施例1と同じ方法で吸着浄化剤を調製して、同じ評価試験を実施した。

【0052】

【実施例5】ゼオライト種類をH-βゼオライトの代わりにH型-モルデナイトにしたことと、Ceを40g/L（22部、Ce/Al重量比=53）担持した後に、ジニトロジアミンPt溶液に含浸することで、Ptを3g/L（1.7部）担持させたこと以外は実施例1と同じ方法で吸着浄化剤を調製した。また、評価試験については、実施例1のプロピレン含有ガスに代えて、200ppmのトルエン含有ガスを1L/minで流通させること以外は実施例1と同じ方法で実施した。

【0053】

【実施例6】ゼオライト種類をH-βゼオライトの代わりにH型-モルデナイトにしたことと、Ceを40g/L(22部、Ce/Al重量比=53)担持した後に、ジニトロジアミンPt溶液に含浸することで、Ptを3g/L(1.7部)担持させたこと以外は実施例1と同じ方法で吸着浄化剤を調製した。また、評価試験については、実施例1のプロピレン含有ガスに代えて、600ppmのトリクロロエチレン含有ガスを1L/minで流通させること以外は実施例1と同じ方法で実施した。

【0054】

【比較例1】Ceを担持しないことを除いては、実施例1と同様の方法で調製した吸着剤に関して評価試験を実施した。

【0055】

*【比較例2】Ceを1g/L(1.1部、Ce/Al重量比=5)担持したことを除いては、実施例1と同様の方法で調製した吸着剤に関して評価試験を実施した。

【0056】

【比較例3】実施例2においてCeを担持せずに、Pdを2g/L担持した吸着浄化剤を調製して、評価試験を実施した。

【0057】

【比較例4】実施例2においてCeを担持せずに、Pdを6g/L担持した吸着浄化剤を調製して、評価試験を実施した。

【0058】上記実施例1～6及び比較例1～4で得られた吸着量と脱着量を次の表1に示す。

【0059】

* 【表1】

	ゼオライト種類	Si/2Al比	添加元素	Ce担持量(部)	Ce/Al重量比	PM※※担持量(部)	吸着量(mmol/L)	脱離量(mmol/L)
実施例1	H-β型ゼオライト	480	Ce	11	53	—	217	0
実施例2	H型モルデナイト	240	Ce	44	105	—	257	0
実施例3	H型モルデナイト	240	Ce+Pd	22	53	1.1	225	0
実施例4	H型モルデナイト	240	Ce+Pt	22	53	1.7	220	0
実施例5	H型モルデナイト	240	Ce+Pt	22	53	1.7	170	0
実施例6	H型モルデナイト	240	Ce+Pt	22	53	1.7	182	0
比較例1	H-β型ゼオライト	480	—	—	—	—	241	147
比較例2	H-β型ゼオライト	480	Ce	1	5	—	245	135
比較例3	H型モルデナイト	240	Pd	—	—	1.7	248	34
比較例4	H型モルデナイト	240	Pd	—	—	3.3	248	17

※ ゼオライト構造中のAl

※※ PM: 貴金属

表1に示すように、実施例1、2では比較例に比べて、再生時の脱離量をゼロにすることができる。また、比較例4ではPdを6g/L(3.3部)担持しても脱離が見られるのに対して、実施例3ではCeを40g/L(22部)担持したものに、Pdを2g/L(1.1部)担持するだけで脱離がなくなることがわかる。

【0060】さらに、実施例4によればPtを添加した場合でも同様の効果が認められる。実施例5、6は溶剤のトルエン及びトリクロロエチレン含有ガスを処理した例であり、含有ガス種類に依らず効果が認められる。

【0061】また、実ガス処理の場合には、ガスの種類により吸着量や脱離量に差異があるので、その場合は処理の風量や昇温の速度を条件に応じて適正にすれば、脱離量を大きく低減できることになる。上述したように、本発明によれば、特定のゼオライト吸着剤にCeを担持したものをベースにすれば、PdやPtの担持量を低減できる。また、PdやPtはCeの約500～1000倍の価格であり、低コストな吸着浄化剤を提供できることになる。

【0062】以上、実施例に基づいて本発明を説明したが、本発明にかかる吸着浄化剤はここに限るものではない。

30※い。例えば、本実施例ではハニカム担体に吸着浄化剤を担持させたものについて示したが、本発明はこれに限定されない。吸着浄化剤を顆粒状にしたり、粒状に成形しても同様の効果が得られる。但し、成形するために添加する無機バインダー（アルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル）の量を適正化する必要がある。この場合、無機バインダーを3～20重量部添加すれば、吸着性能に大きな影響を及ぼさない。

【0063】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明によれば、加熱再生時に吸着した炭化水素(HC)の脱離量を低減またはゼロにすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した吸着浄化装置の一実施形態の模式図を示している。

【図2】吸着装置の模式図と時間の経過における炭化水素濃度の変化を示している。

【図3】プロピレンの吸着及び脱離特性を示す。

【図4】Pdを吸着剤に担持させた場合と、PdとCeを担持させた場合のプロピレンの吸着及び脱離特性を示す。

11

【図5】H型モルデナイトにCeを添加した場合のCe添加量と脱離率の関係を示す。

【図6】元素の種類と浄化量の関係を示す。

【図7】代表的なゼオライトに対してCeを1.0部添加した場合のプロピレンの吸着量/脱着量を示す。

【図8】代表的なゼオライトに対してCeを1.0部添加

12

した場合のトルエンの吸着量/脱着量を示す。

【図9】Ceの担持方法と吸着/脱着量の関係を示す。

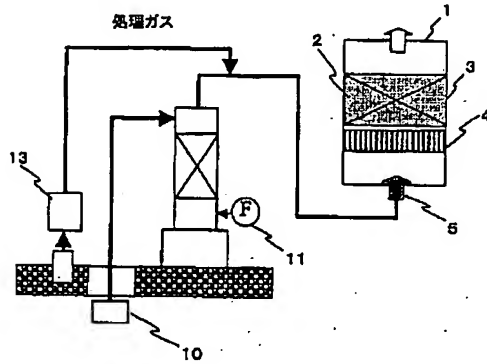
【符号の説明】

1 吸着浄化装置

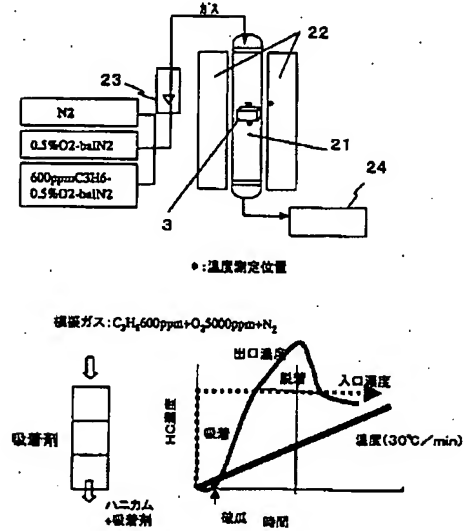
2 吸着剤

4 加熱部

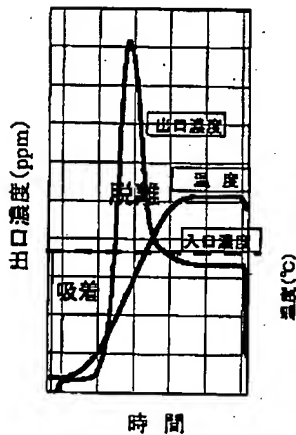
【図1】



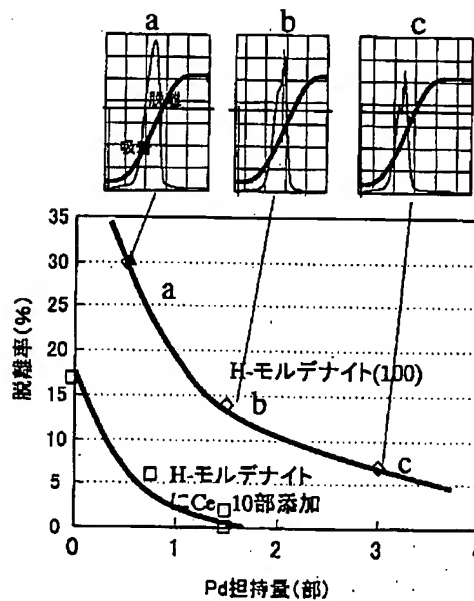
【図2】



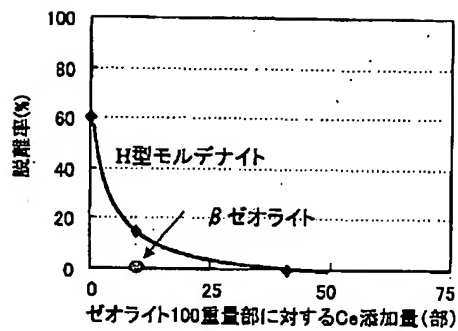
【図3】



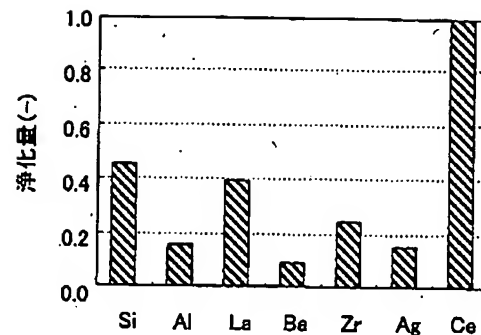
【図4】



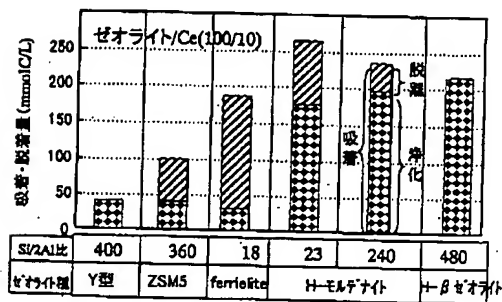
【図5】



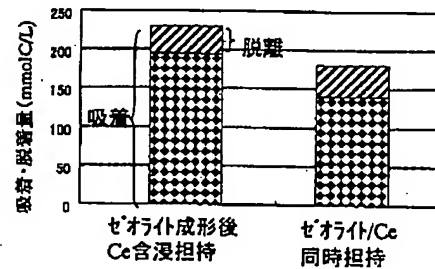
【図6】



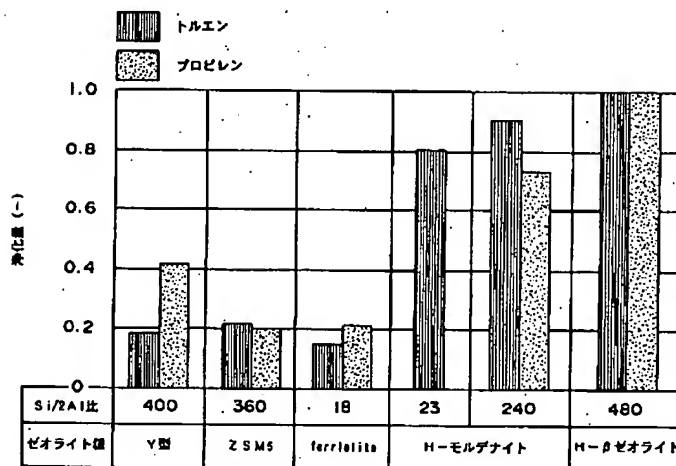
【図7】



【図9】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

B01J 29/22

F01N 3/08

識別記号

FI

F01N 3/18

3/24

テーマコード(参考)

B

E

3/10
3/18
3/24

B01D 53/34

53/36

120D
ZAB
G

(72)発明者 伊藤 毅
広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立
株式会社呉研究所内
(72)発明者 小林 和樹
広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立
株式会社呉研究所内

Fターム(参考) 3G091 AB10 BA15 CA01 GB04Y
GB06Y GB09Y GB16Y
4D002 AA40 AC10 BA04 BA05 CA07
DA45 DA70 EA07
4D048 AA18 AB01 BA03X BA11X
BA19X BA30X BA31X BA41X
BB02 EA04
4G069 AA03 AA08 BA01B BA05A
BA07B BC43B BC72B BC75B
CA02 CA03 CA07 CA15 DA06
EA19 FB14 ZA06B ZA19B
ZC04

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a hydrocarbon adsorption depurator and a hydrocarbon adsorption purge.

[0002]

[Description of the Prior Art] There is a motion which prevents air pollution on a scale of the earth to an environment. The hydrocarbon (following, HC, and publication) gas containing an volatile organic compound (the following, VOC, and publication) causes an offensive odor, or it not only becomes the cause which a photochemical oxidant generates, but causes contamination of an underground water or soil, or contamination of indoor environment. As an environmental pollutant, direct and since it is affected healthily indirectly, let this HC be a social problem.

[0003] Conventionally, as for the approach of processing VOC, the combustion method, the catalyzed combustion method, the biological treatment approach, the adsorption approach, etc. are learned. When processing comparatively low-concentration VOC, an adsorption process with low compact and running cost is selected in many cases.

[0004] This adsorption process circulates in raw gas, for example, HC gas, to the adsorbent with which the adsorption tower was made to fill up, makes HC contained in raw gas adsorb, and if it reaches saturated concentration, it will exchange adsorbents. As an adsorbent used, activated carbon or a zeolite is common.

[0005] Since activated carbon is comparatively cheap, after HC adsorbs to a saturation state, abolition processing is carried out as it is in many cases. However, if HC concentration of raw gas is high, exchange frequency will become high and costs will start. Furthermore, since it is necessary to process the activated carbon which adsorbed HC as industrial waste, the processing costs are also needed. Therefore, it is reproduced by heating and enables it to use the adsorbent of activated carbon repeatedly generally.

[0006] When heating activated carbon, it is the catalysis which activated carbon has depending on the gas to which it sticks, and oxidation and a polymerization reaction arise and desorption of HC becomes difficult. Furthermore, since activated carbon is inflammability, it has a possibility of lighting by the heat of combustion.

[0007] As that with which such a fault is compensated, the adsorbent using the zeolite which is incombustibility has come to be applied to a heating playback type. Condense rotating the honeycomb rotor which made the zeolite support, carrying out aeration of the raw gas there, and carrying out adsorption support of the HC, the concentration zone of HC is made to pass heating gas, HC to which it is sticking is desorbed, and the adsorption concentration system using a zeolite is reproduced. Since HC from which it is desorbed with heating causes air pollution, HC cannot be emitted to atmospheric air as it is. Therefore, it processes with a combustion equipment for fuel gas, catalyzed combustion equipment, etc., or it is necessary to improve the adsorption engine performance of an adsorbent, to make [many] the amount of adsorption, and to make desorption control. In this case, when preparing separately a

combustion equipment for fuel gas and catalyzed combustion equipment, there were equipment's being large-sized, then a problem to say.

[0008] Moreover, JP,2001-149787,A is proposed as an approach of improving the adsorption engine performance. By carrying out the ion exchange of the part of H of H mold zeolite to Pd, Mg, calcium, Sr, Ba, Y, Ce, Nd, P, B, Zr, etc. at 1% or less to the amount of aluminum, this raises the reinforcement of an acid site and raises the amount of adsorption of an adsorbent, and desorption control.

[0009] However, when HC reaches saturated concentration, it is necessary to exchange adsorbents or to make it heat and reproduce, although the amount of adsorption of HC and desorption control can be raised by this approach. Therefore, the approach of controlling desorption of HC by the option is needed rather than it raises the adsorption engine performance.

[0010] Here, an adsorption purge will become compact and simple if there is an adsorbent purified—without being able to reproduce with heating and desorbing ***** from HC. HC is adsorbed and the adsorption depurator purified with heating is examined.

[0011] An adsorption depurator makes a zeolite adsorbent support HC oxidation catalyst. The front stirrup from which HC gas which is sticking to an adsorption depurator at the time of heating playback is desorbed oxidizes and purifies HC at the time of desorption. Therefore, HC which is a pollutant can be purified and an adsorbent can be reproduced.

[0012] Such an adsorption depurator is especially examined as the emission-gas-purification approach at the time of the low-temperature start up for automobiles. For example, when HC discharged at the time of start up of an automobile is adsorbed at low temperature and this becomes an elevated temperature, before HC to which it was sticking ****s, the oxidation catalyst which the adsorbent was made to support purifies HC (oxidation).

[0013] Thus, in order to purify HC to which it is sticking by the oxidation catalyst, it becomes conditions that the ignition temperature of the oxidation catalyst currently supported is lower from the temperature to which HC is desorbed from an adsorbent. Because, if the temperature from which HC is desorbed is lower than the ignition temperature of an oxidation catalyst, without purifying HC from which it was desorbed, desorption will be carried out as it is and it will be emitted to atmospheric air. Therefore, as an oxidation catalyst used, precious metal catalysts, such as Pd excellent in the low-temperature-oxidation activity of HC and Pt, are used.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, a zeolite adsorbent is made to support Pd and Pt, and in order to reduce the amount of desorption of HC to which it is sticking, it is necessary to make a lot of Pd and the amount of Pt support with heating this adsorbent so that it may mention later. And it was difficult to abolish desorption of HC thoroughly. Moreover, since Pd and Pt were more expensive than other elements, they were not what becomes cost high as an adsorption depurator and can be applied industrially.

[0015] This invention makes it a technical problem to make the amount of desorption into reduction or zero by making HC to which it stuck at the time of heating playback of an adsorbent purify.

[0016]

[Means for Solving the Problem] When Ce is added to a specific zeolite, while Ce maintains HC adsorption capacity, at the time of heating, this invention finds out that HC cleaning effect is shown, and it is made.

[0017] That is, it is characterized by making Ce support so that the weight ratio of Ce may be set to 20-60 by 40-120, and the atomic ratio to aluminum by which the weight ratio of Si/2aluminum is structurally contained in said zeolite or said H mold mordenite in H mold beta zeolite or H mold mordenite which is 200-500.

[0018] Since HC which HC cleaning effect of Ce worked and stuck to the adsorbent is purified when the adsorbent to which HC stuck by doing in this way is heated, the amount of desorption of HC can be reduced to the amount near zero or it.

[0019] Moreover, said zeolite is made to support Ce, Pd, or Pt. By doing in this way, Pd and the amount of support of Pt which H mold beta zeolite or H mold mordenite is made to support can be reduced.

compared with the case where impregnation support of the Ce is not carried out.

[0020] Moreover, after supporting said zeolite to a honeycomb, or after fabricating in the shape of [predetermined] a grain, Ce content solution is used and impregnation support of the Ce is carried out at this zeolite. By doing in this way, the amount of adsorption of HC can be raised to a zeolite compared with the case where mixed and ground Ce simultaneously and a honeycomb is made to support.

[0021] Moreover, to said zeolite 100 weight section, 3-20 weight section addition of the inorganic binder of alumina sol or a zirconia sol is carried out, and configuration maintenance is carried out. A honeycomb can be made to be able to support an adsorption depurator with doing in this way, or the shape of a ball and the configuration of granulation can be held.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained. First, use the honeycomb support of 400/cpsi (the number of cels: 400/-in²), this is made to support the H mold beta zeolite (TOSOH HSZ980 HOA) of Si / 2aluminum weight ratio 240 which is an adsorbent, and it is made the honeycomb size of 17 angle x21mmL.

[0023] In addition, the support approach mixed the powder of a H-beta zeolite, and alumina sol 200 at a rate of the solid content weight ratio 100:10, it mixed them so that moisture might be added to this and the solid content concentration in a slurry might become considerable on H mold beta zeolite criteria in 30wt(s)%, and it ground with the ball mill made from an alumina. In order to raise viscosity, the organic binder was added if needed and it used as a slurry for wash coats. After performing the wash coat and drying to honeycomb support so that it may become amount of the last support 180 g/L (pair honeycomb volume), baking processing of 1 hour was performed at 600 degrees C.

[0024] Drawing 2 shows the desorption property at the time of the mimetic diagram of an adsorber, adsorption, and heating playback. The adsorber shown in drawing is equipped with the adsorbent 2 which made honeycomb support support H mold mordenite made into the size of 17mm angle x21mmL, the quartz coil 21 which stored the adsorbent 2, the electric furnace 22 with which the perimeter of the quartz coil 21 was equipped, the flowmeter 23 which adjusts the flow rate of the raw gas supplied to the quartz coil 21, and the HC analyzer 24 which measures HC concentration discharged from the quartz coil 21.

[0025] Thus, a flowmeter 23 adjusts 600 ppm propylene content gas in proportion of 3 L/min (SV30000h-1), this raw gas is supplied to the quartz coil 21, and it is made to stick to an adsorbent 2 in the adsorber constituted. And an adsorbent 2 is heated with the programming rate of 30 degrees C / min using an electric furnace 22. HC concentration of the gas discharged from the coal coil 21 is measured with the HC analyzer 24. And the adsorption and the desorption property in the passage of time were investigated.

[0026] Drawing 3 shows adsorption of a propylene and a desorption property. An axis of abscissa is time amount and an axis of ordinate is the concentration of the propylene after adsorbent passage. As shown in drawing, it turns out that the propylene to which it stuck to in the low-temperature section, and stuck in the low-temperature section at the time of heating at high temperature has ****ed in the elevated-temperature section. Generally, an adsorbent shows such behavior. That is, if that to which it stuck tends to be heated and it is going to reproduce, HC will surely be desorbed from an adsorbent in the elevated-temperature section.

[0027] Drawing 4 shows adsorption of the propylene the case where the adsorbent 2 shown in drawing 2 is made to support Pd, and at the time of making an adsorbent 2 support Pd and Ce, and a desorption property. An axis of abscissa is the amount of support of Pd, and an axis of ordinate is, the ratio of desorption, i.e., the rate, of the amount of desorption to the amount of adsorption. As shown in drawing, if the ratio of Pd to an adsorbent 2 is made to increase, the rate of desorption will become small, but even when the 3 sections of Pd are added to the mordenite 100 section, it turns out that desorption cannot be abolished thoroughly.

[0028] Moreover, after Si / 2aluminum ratio makes drawing 4 support the 10 section of Ce(s) beforehand to H mold mordenite (TOSOH HSZ- 690) of about 240, the rate of propylene desorption of the adsorption depurator which carried out impregnation support is also shown for Pd in the adsorbent 2.

Even when Ce was added to 10 section honeycomb support and only the 1.5 sections added Pd although desorption of a propylene was accepted even if it added the 3 sections of Pd, when Ce was not added to honeycomb support, as shown in drawing, the desorption at the time of playback was able to be abolished thoroughly. That is, in order to make it the same rate of desorption (the amount of desorption / amount of adsorption), Pd can be reduced to or less about 1 / 3. Therefore, it turned out that the amount of Pt and Pd can be reduced if suitable amount addition of the cheap (about 1/1000) Ce is carried out compared with noble metals although the function which adds Pt, Pd, etc. so much conventionally and controls the amount of desorption had been obtained.

[0029] Drawing 5 shows Ce addition at the time of adding Ce to H mold mordenite, and the relation of the rate of desorption. An axis of abscissa is Ce addition to the zeolite 100 weight section, and an axis of ordinate is a rate of desorption (the amount of desorption / amount of adsorption).

[0030] As shown in drawing 5, when the rate of desorption is decreasing rapidly from 5 section extent and Ce addition adds the 40 section of Ce(s), even if it does not add Pd, it turns out that the desorption at the time of heating playback is abolished. That is, if Ce is added to H mold mordenite with a high weight ratio and the H-beta zeolite of Si/2aluminum, even if it will add neither Pt nor Pd, it can purify without being desorbed from HC to which it stuck at the time of heating playback, and the amount of desorption can be reduced to the amount near zero or it.

[0031] Drawing 6 is showing the class of element, and the relation of the amount of clarification. As shown in drawing, the phase comparison when being based on the amount of clarification of Ce shows the amount of clarification (the amount of amount-of-adsorption-desorption) when La, Ba, Zr, Si, and aluminum content solution are used as an element and the 10 sections add respectively to H mold mordenite (Si / 2aluminum ratio 240). As shown in drawing, it is admitted that there are more amounts of clarification of Ce than the amount of clarification of La, Ba, Zr, Si, and aluminum. As an alloying element which has a high clarification function from this while maintaining adsorption capacity except a noble-metals component, it turns out that Ce is suitable. In addition, the thermal resistance of an adsorption depurator also becomes important at the time of heating playback. The adsorption depurator which added Ce has little adsorption clarification performance degradation, even after [of 800 degrees C / dozens of hours] heat-treating. This point also shows that it is suitable as an adsorption depurator.

[0032] Drawing 7 shows the amount of adsorption and the amount of desorption at the time of adding the 10 section of Ce(s) to a typical zeolite. An axis of abscissa is a typical zeolite and axes of ordinate are adsorption and the amount of desorption. In addition, propylene content gas was used for raw gas. As shown in drawing, even if it adds Ce about Y mold-zeolite, ZSM-5 zeolite, and a FERIE light, most clarification effectiveness is not accepted. The addition effectiveness of Ce was accepted for Si / 2aluminum ratio only with the mordenite of 200-500, or an H mold-beta zeolite. Therefore, the effectiveness of Ce addition is not accepted in all zeolite classes.

[0033] Moreover, it turns out that the addition effectiveness of Ce is so large that Si / 2aluminum ratio in H mold mordenite are high. Furthermore, when Si / 2aluminum ratio is the H mold beta zeolites of 480, the amount of desorption can be made into zero only by adding the 10 section of Ce(s), and H mold mordenite shows that effectiveness is large.

[0034] That is, the clarification effectiveness is acquired in the small amount of Ce(s), so that there are few amounts of aluminum which constitute the zeolite, if both H mold mordenite and beta zeolite are put in another way so that Si / 2aluminum ratio is large. Therefore, if the effectiveness which purifies HC can be expressed with a Ce/aluminum ratio and a Ce/aluminum weight ratio is made or more into 40 at least, effectiveness has it in the amount reduction of desorption. In addition, since the ratio of Ce occupied to an adsorbent will become high too much and the adsorption engine performance will fall although the amount of desorption can be reduced if a Ce/aluminum weight ratio is made high, as for a Ce/aluminum ratio, 120 is a limitation.

[0035] Drawing 8 shows the amount of adsorption and the amount of desorption of a typical zeolite at the time of using toluene content gas as raw gas. As shown in drawing, it turns out that it was the almost same result as the case where the propylene content gas shown in drawing 7 is used.

[0036] Drawing 9 shows the amount of adsorption and the amount of desorption the case where

impregnation support of the Ce is carried out, and at the time of making a zeolite and Ce support simultaneously, after fabricating a zeolite. It turns out that it is dried after making a honeycomb support the rear stirrup which fabricated the zeolite compared with the time of making a honeycomb support, and it calcinates when a zeolite and Ce are mixed and ground simultaneously and are fabricated, as shown in drawing, and the direction which carries out impregnation support of the Ce with Ce content solution raises the amount of adsorption just over or below 20%.

[0037] Moreover, in order to support an adsorption depurator to a honeycomb, or to fabricate it into the shape of a ball, or granulation and to hold the configuration, it is necessary to carry out constant-rate content of an inorganic binder, for example, alumina sol, a zirconia sol, or the silica sol to a zeolite. In this case, if 3-20 weight section addition of alumina sol, a zirconia sol, or the silica sol is carried out, it will hardly have an adverse effect on the engine performance of an adsorbent.

[0038] Drawing 1 shows the mimetic diagram of the adsorption purge which applied this invention. the adsorption clarification whose adsorption purge 1 filled up H mold beta zeolite with the adsorption depurator 2 which added the 40 section of Ce(s) as shown in drawing -- it has a column 3, the heating unit 4 which heats the adsorption depurator 1, and input port 5 which supplies raw gas.

[0039] Thus, the adsorption purge 1 constituted carries out aeration of the raw gas containing the volatile organic compound (VOC) thrown in from input port 5 to the adsorption depurator 2, and it sticks to the adsorption depurator 2 until it reaches saturated concentration. After reaching saturated concentration, it stops carrying out conduction of the raw gas, and the adsorption depurator 2 is heated, adjusting a programming rate by the heating unit 4. Then, the volatile organic compound (VOC) of raw gas to which it is sticking is purified by the cleaning effect of Ce before ****ing. Therefore, the adsorption depurator 2 can be reproduced, without discharging the raw gas containing an volatile organic compound. Moreover, since it is not necessary to prepare the burner which carries out combustion processing of the raw gas separately, it becomes the compact adsorption purge 1.

[0040] How to purify the underground water polluted with this adsorption purge 1 with the volatile organic compound is explained. The volatile organic compound gas in soil is attracted and extracted by establishing the extract well 10 in the polluted location, and carrying out vacuum suction of the extract well 10. Before the extracted pollutant serves as gas and is emitted to atmospheric air, by the fan 11, it is thrown into the input port 4 of an adsorption purge, and adsorption and clarification processing are carried out.

[0041] Next, how to purify the polluted soil is explained. By carrying out indirect heating of the polluted soil with heating apparatus at temperature higher 30 degrees C - 100 degrees C than the boiling point of a pollutant, heat desorption of the pollutant is carried out from soil. This pollutant is fed into the adsorption purge 1 in the extract gas unit 13 with little carrier gas, and is adsorbed and purified.

[0042] Moreover, although a self-propelled soil texture amelioration machine exists, the adsorption purge 1 by this invention can be mounted from a compact thing, and the volatile organic compound emitted from soil can be removed efficiently.

[0043] The adsorption purge 1 concerning this invention is effective also as a simple deodorization processor not only clearance of soil or the volatile organic compound of groundwater contamination but common, can carry out reuse, without carrying out abolition processing of the adsorbent which adsorbed harmful gas to the saturation state, and since it does not need the burner which processes an volatile organic compound separately at the time of heating playback, it turns into compact equipment. Though natural, since the adsorption depurator 2 is not exchanged, a running cost can be reduced.

[0044] Even when processing continuously, clarification processing can be carried out without carrying out desorption of the adsorption gas at the time of heating playback. the adsorption clarification shown in drawing 1 -- two or more adsorption tubs which made the column 3 and the heating unit 4 the lot are installed in a serial, and if it is made to carry out heating playback at sequence, it will become possible to process pollutants, such as an volatile organic compound, continuously.

[0045] Although such an approach consisted of the former notionally, when it was going to adopt industrially in addition to the catalyst for automobiles, it was the approach and equipment which are not realized in cost. Compared with the former, a cheap (realized industrially) adsorption depurator can be

offered by this invention.

[0046]

[Example] Hereafter, the adsorption depurator concerning this invention is explained to a detail based on an example and the example of a comparison.

[0047]

[Example 1] The honeycomb support of 400/cpsi (the number of cels: 400-/in²) was used for HC adsorption depurator by this invention, it made this support the H mold beta zeolite (TOSOH HSZ980 HOA) of Si / 2aluminum ratio 480 which is an adsorbent, and was obtained.

[0048] It mixed so that the powder of a H-beta zeolite and alumina sol 200 might be mixed at a rate of the solid content weight ratio 100:10, moisture might be added to this as the support approach and the solid content concentration in a slurry might become considerable on H mold beta zeolite criteria in 30wt(s)%, and the ball mill made from an alumina ground. In order to raise viscosity, the organic binder was added if needed and it used as a slurry for wash coats. To honeycomb support, the wash coat was performed so that it might become amount of the last support 180 g/L (pair honeycomb volume), and baking processing of 600 degree-Cx 1 hour was performed after desiccation. Then, carried out impregnation of this adsorbent sample to the nitric-acid Ce water solution, and it was made to support so that it may become 20 g/L (the mordenite ratio 11 sections, pair aluminum weight ratio 53) as Ce, and calcinated in 600 degree-Cx 1 hour.

[0049] And the [example 2] which investigated adsorption and a desorption property while making the adsorbent sample into 17 angle x21mmL size, circulating 600 ppm propylene content gas at a rate of 3 L/min (SV30000h-1) and heating the sample with the programming rate of 30 degrees C / min Except having made the zeolite class into H mold-mordenite instead of the H-beta zeolite, and having carried out 80 g/L (44 sections, Ce/aluminum weight ratio = 105) support of the Ce, the adsorption depurator was prepared by the same approach as an example 1, and the same assessment trial was carried out.

[0050]

[Example 3] Except having made the zeolite class into H mold-mordenite instead of the H-beta zeolite, and having carried out 2 g/L (1.1 sections) support of the Pd by sinking into a nitric-acid Pd solution, after carrying out 40 g/L (22 sections, Ce/aluminum weight = 53) support of the Ce, the adsorption depurator was prepared by the same approach as an example 1, and the same assessment trial was carried out.

[0051]

[Example 4] Except having made the zeolite class into H mold-mordenite instead of the H-beta zeolite, and having carried out 3 g/L (1.7 sections) support of the Pt by sinking into a dinitro diamine Pt solution, after carrying out 40 g/L (22 sections, Ce/aluminum weight ratio = 53) support of the Ce, the adsorption depurator was prepared by the same approach as an example 1, and the same assessment trial was carried out.

[0052]

[Example 5] The adsorption depurator was prepared by the same approach as an example 1 except— having made the zeolite class into H mold-mordenite instead of the H-beta zeolite, and having carried out 3 g/L (1.7 sections) support of the Pt by sinking into a dinitro diamine Pt solution, after carrying out 40 g/L (22 sections, Ce/aluminum weight ratio = 53) support of the Ce. Moreover, about the assessment trial, it replaced with the propylene content gas of an example 1, and carried out by the same approach as an example 1 except circulating 200 ppm toluene content gas by 1 L/min.

[0053]

[Example 6] The adsorption depurator was prepared by the same approach as an example 1 except having made the zeolite class into H mold-mordenite instead of the H-beta zeolite, and having carried out 3 g/L (1.7 sections) support of the Pt by sinking into a dinitro diamine Pt solution, after carrying out 40 g/L (22 sections, Ce/aluminum weight ratio = 53) support of the Ce. Moreover, about the assessment trial, it replaced with the propylene content gas of an example 1, and carried out by the same approach as an example 1 except circulating 600 ppm trichloroethylene content gas by 1 L/min.

[0054]

[The example 1 of a comparison] If it removed not supporting Ce, the assessment trial was carried out about the adsorbent prepared by the same approach as an example 1.

[0055]

[The example 2 of a comparison] If it removed having carried out 1 g/L (1.1 sections, Ce/aluminum weight ratio = 5) support of the Ce, the assessment trial was carried out about the adsorbent prepared by the same approach as an example 1.

[0056]

[The example 3 of a comparison] The adsorption depurator which carried out 2 g/L support of the Pd was prepared without supporting Ce in an example 2, and the assessment trial was carried out.

[0057]

[The example 4 of a comparison] The adsorption depurator which carried out 6 g/L support of the Pd was prepared without supporting Ce in an example 2, and the assessment trial was carried out.

[0058] The amount of adsorption and the amount of desorption which were obtained in the above-mentioned examples 1-6 and the examples 1-4 of a comparison are shown in the following table 1.

[0059]

[A table 1]

	ゼオライト種類	Si/2Al 比	添加元 素	Ce 担持 量(部)	Ce/Al※ 重量比	PM※※ 担持量 (部)	吸着量 (mmolC/L)	脱離量 (mmolC/L)
実施例1	H-β型ゼオライト	480	Ce	11	53	—	217	0
実施例2	H型モルデナイト	240	Ce	44	105	—	257	0
実施例3	H型モルデナイト	240	Ce+Pd	22	53	1.1	225	0
実施例4	H型モルデナイト	240	Ce+Pt	22	53	1.7	220	0
実施例5	H型モルデナイト	240	Ce+Pt	22	53	1.7	170	0
実施例6	H型モルデナイト	240	Ce+Pt	22	53	1.7	182	0
比較例1	H-β型ゼオライト	480	—	—	—	—	241	147
比較例2	H-β型ゼオライト	480	Ce	1	5	—	245	135
比較例3	H型モルデナイト	240	Pd	—	—	1.7	248	34
比較例4	H型モルデナイト	240	Pd	—	—	3.3	248	17

※ ゼオライト構造中の Al

※※ PM: 貴金属

As shown in a table 1, in the examples 1 and 2, the amount of desorption at the time of playback can be made into zero compared with the example of a comparison. Moreover, in the example 4 of a comparison, even if it does 6g / L (3.3 sections) support of Pd, by the example 3, it turns out to desorption being seen that desorption is lost only by carrying out 2 g/L (1.1 sections) support of the Pd to what carried out 40 g/L (22 sections) support of the Ce.

[0060] Furthermore, the same effectiveness is accepted even when Pt is added according to the example 4. Examples 5 and 6 are examples which processed the toluene and trichloroethylene content gas of a solvent, it does not depend on content types of gas, but effectiveness is accepted.

[0061] Moreover, in the case of real gassing, since a difference is in the amount of adsorption or the amount of desorption according to the class of gas, if the thing which can reduce the amount of desorption greatly if it is made proper [a condition / rate / the air capacity of processing or / of temperature up] in that case and which supported Ce to the specific zeolite adsorbent according to this invention is used as the base as mentioned above, Pd and the amount of support of Pt can be reduced. Moreover, Pd and Pt are about 500 to 1000 times the prices of Ce, and can offer a low cost adsorption depurator.

[0062] As mentioned above, although this invention was explained based on the example, the adsorption depurator concerning this invention is not restricted to **. For example, although the thing which made honeycomb support support an adsorption depurator with this example was shown, this invention is not limited to this. The same effectiveness is acquired, even if it makes an adsorption depurator into

granularity or fabricates it in the shape of a grain. However, in order to fabricate, it is necessary to rationalize the amount of the inorganic binder (alumina sol, a silica sol, titania sol) to add. In this case, if 3-20 weight section addition of the inorganic binder is carried out, it will not have big effect on the adsorption engine performance.

[0063]

[Effect of the Invention] According to this invention, the amount of desorption of the hydrocarbon (HC) to which it stuck at the time of heating playback can be made into reduction or zero as stated above.

[Translation done.]

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**